

Darstellung von Polyantimonaten durch Hydrolyse von
Antimon(V)-säurepentaäthylester in Gegenwart
von Basen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Rauhut
aus Berlin

D 188

1969

Darstellung von Polyantimonaten durch Hydrolyse von
Antimon(V)-säurepentaäthylester in Gegenwart
von Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Rauhut
aus Berlin

D 188



1. Bericht: Prof. Dr. K.F. Jahr

2. Bericht: Prof. Dr. J. Jander

Tag der mündlichen Prüfung: 17.2.1969

Tag der Promotion:

23. JUNI 1969

Inhalt

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Darstellung der Hexaäthoxoantimon(V)-säure	5
	1. Die Beschreibung der Apparatur	6
	2. Darstellung und Isolierung der Hexaäthoxoantimon(V)-säure	7
III.	Die Hydrolyse der Hexaäthoxoantimon(V)-säure	9
	1. Hydrolyseversuche in Gegenwart von Ammoniak	9
	2. Hydrolyseversuche in Gegenwart von Piperidin, Tetramethylammoniumhydroxid, Pyridin und Chinolin	10
	3. Deutung der bei den Hydrolyseversuchen gefundenen Ergebnisse	11
	4. Hydrolyseversuche in anderen organischen Lösungsmitteln	13
IV.	Die Darstellung des Antimon(V)-säurepenta- äthylesters	13
	1. Darstellung des Antimon(V)-säurepentaäthyl- esters aus Hexaäthoxoantimon(V)-säure	15
	2. Darstellung des Antimon(V)-säurepentaäthyl- esters nach der Methode von H. Meerwein und T. Bersin	16
	3. Fraktionierte Vakuumdestillation des Antimon(V)-säurepentaäthylesters	17
	a) Beschreibung der Apparatur	17
	b) Die Destillation	18
	4. Darstellung einer chloridfreien Lösung von Antimon(V)-säurepentaäthylester in Ligroin	19

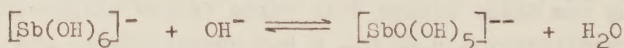
V.	Die Hydrolyse des Antimon(V)-säure- pentaäthylesters	20
1.	Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin	21
a)	Versuche zur Darstellung eines Piperidiniumantimonats(V) aus wäßriger Lösung	24
1.	Darstellung von Antimon- pentoxidhydrat	24
2.	Darstellung von Piperidinium- antimonat(V)	24
b)	Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge	26
2.	Hydrolyse in Gegenwart von Tri-n-butylamin	27
3.	Hydrolyse in Gegenwart von n-Butylamin	29
4.	Hydrolyse in Gegenwart von Di-n-butylamin	32
5.	Hydrolyse in Gegenwart von tert.-Butylamin	35
VI.	Analysenmethoden	
1.	Bestimmung der Basen	36
2.	Bestimmung des Antimongehaltes	36
VII.	Zusammenfassung	38
VIII.	Literaturverzeichnis	41

I. Einleitung und Problemstellung

Das Oxid des fünfwertigen Antimons, Sb_2O_5 , hat die Eigenschaften eines Säureanhydrides. Beim Auflösen des Oxids in Wasser entstehen schwach saure Lösungen. Nur sehr verdünnte Lösungen von Antimonpentoxid in Wasser sind beständig. In solchen Lösungen liegt die Hexahydroxoantimon(V)-säure, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, vor. Es ist eine einbasige schwache Säure. Beim Entwässern erhält man das wasserfreie Oxid; eine definierte wasserfreie Antimonsäure lässt sich nicht isolieren.

Die durch Hydrolyse von Antimonpentachlorid oder durch vorsichtige Zugabe von OH^- zu einer stark sauren Antimon(V)-salzlösung erhaltliche sog. gefällte Antimonsäure stellt ein Oxidhydrat mit wechselndem Wassergehalt dar. Produkte mit definiertem Wassergehalt lassen sich auch daraus durch vorsichtiges Entwässern nicht darstellen. Nur bei erhöhter Temperatur erhält man die Verbindung $3 \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{H}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10}$ (A. Simon 1927) (1). Die Bildung dieser Verbindung erfolgt viel schwieriger und langsamer als die der entsprechenden Arsenverbindung. Es wurden bisher zahlreiche Versuche unternommen, um Strukturen von Antimonatanionen in wässrigen Lösungen zu klären. Als gesichert darf die Existenz des Hexahydroxoantimonatanions in sehr verdünnter Lösung oder in stark alkalischem Medium angesehen werden. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ findet Verwendung als Reagenz auf Natriumionen, da das $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ viel schwerer löslich ist. Das Kaliumsalz erhält man durch Schmelzen von Antimonpentoxid mit KOH im Überschuß. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst. Nach einiger Zeit kristallisiert aus der Lösung das Salz. Dieses Salz wurde früher allgemein als Kaliumpyroantimonat $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ angesprochen. Aus Leitfähigkeitsmessungen von E. S. Tomula (2) und Untersuchungen

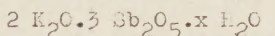
von G. Jander und W. Brüll (3) über die Löslichkeitsbeeinflussung von Natriumantimonat(V) durch Kaliumantimonat(V) und NaCl, sowie aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung alkalischer Kaliumantimonat(V)-lösungen geht jedoch hervor, daß es sich beim Kaliumantimonat nicht um ein saures Salz einer vierbasigen Säure, sondern um das Salz einer einbasigen Säure handelt. L. P. Hammet (4) hat als erster daraufhingewiesen, daß das Natriumantimonat(V), das durch Zugabe von Na^+ zu einer Kaliumantimonat(V)-lösung ausgefällt werden kann, die genau der Formel $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ entsprechende Zusammensetzung hat. Theoretische Betrachtungen von L. Pauling (5) haben ergeben, daß auf Grund des Ionenradienverhältnisses, das für die Koordinationszahl eines Zentralatoms maßgeblich ist, für dieses Salz nur die Formulierung als Hexahydroxoantimonat(V) in Frage kommt. Röntgenometrische Strukturbestimmungen, die von J. Beintema (6) an verschiedenen kristallinen Antimonaten mit dem Base-Säure-Verhältnis eins zu eins durchgeführt wurden, haben die Hypothese von L. Pauling bestätigt. Die Existenz des $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ -anions in Lösung wurde durch Bestimmung des Dialysekoeffizienten in alkalischer Kaliumantimonat(V)-lösung von H. Brintzinger (7) sowie von H. Brintzinger und J. Wallach (8) experimentell nachgewiesen. Untersuchungen an wäßrigen Antimonat(V)-lösungen haben ergeben, daß die Kondensation des $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ zum Antimonpentoxidhydrat unter dem Einfluss von H^+ schrittweise verläuft. So konnten G. Jander und H. J. Ostmann (9) durch Diffusionsversuche zeigen, daß die Antimonat(V)-ionen bei einem pH-Wert von etwa 4, in Lösungen, die höher als 10^{-2} molar an Antimon(V) sind, zu Polyanionen aggregieren. In stark alkalischen Lösungen liegt nach Meinung der Autoren ein reversibles Gleichgewicht zwischen zwei monomolekularen Formen der Antimonat(V)-anionen vor:



In Lösungen, die bis zu 10^{-3} molar an Antimon(V) sind, findet keine Aggregation statt. Eine Lösung unterhalb dieser Konzentration enthält quantitativ monomolekulare Hexahydroxoantimon(V)-säure. In 10^{-2} molaren Lösungen von Antimonat(V) aggregiert das Hexahydroxoantimonat(V)-anion beim Ansäuern auf pH 3,6 bis 4,0 zu einem Hexaantimonat(V)-anion:

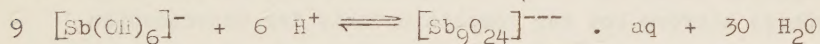


Nach Zusatz von K^+ -Ionen fällt aus dieser Lösung ein schwerlösliches Salz mit der Zusammensetzung:



Die Existenz dieses Salzes spricht ebenfalls für das Auftreten von Polyantimonationen in wässriger Lösung. Nach A. E. Delacroix (10), der bereits diese Verbindung beschrieben hat, sollen ferner Polyantimonate(V) mit den Base-Säure-Verhältnissen 1 : 3 und 1 : 4 existieren. Sie konnten aber bisher von anderen Autoren nicht reproduziert werden.

In $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ -haltigen Lösungen besteht nach Meinung von G. Jander und H. J. Ostmann (9) bei pH 3 bis 4 ein reversibles Gleichgewicht mit einem weiteren Isopolyanion. Dieses bis pH 3 beständige Teilchen besitzt den wahrscheinlichen Aggregationsgrad von neun:



Auch S. H. Gate und E. Richardson (11) beschäftigten sich mit dem Problem der aggregierten Antimonsäuren. Sie stellten aus einer $2 \cdot 10^{-2}$ molaren Kaliumhexahydroxoantimonat(V)-Lösung mit Hilfe von Ionenaustauschern eine lösliche Form der Antimonsäure dar. Die von ihnen erhaltene klare, farblose Lösung war nur etwa zwei Tage haltbar. Danach trat eine Trübung der Lösung ein, ohne daß ein Niederschlag ausfiel. Klare Lösungen höherer Konzentration liessen sich nicht darstellen. Es wurden konduktometrische Titrations durchgeföhrt. Hierbei wurde 0,01 molare, durch Ionenaustauscher

gewonnene Antimon(V)-säurelösung mit 0,1 bzw. 0,01 n NaOH titriert. Die Titration ergab einen Äquivalenzpunkt beim Verhältnis Natrium : Antimon gleich 0,68 : 1. Daraus schlossen die Autoren auf das Vorliegen einer aggregierten Antimon(V)-säure mit der Formel $[H_4(Sb_6O_{17})]_n$. Die Unschärfe der konduktometrischen Titrationskurven wurde so gedeutet, daß in der Lösung Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Formen aggregierter Antimon(V)-säureanionen vorliegen.

Mit Hilfe von Titrationen ist es möglich, Anhaltspunkte für den Aggregationsgrad von Isopolyanionen zu erhalten. Trotzdem können genaue Aussagen über die Konstitution aus folgendem Grund nicht gemacht werden:

Für die Strukturaufklärung von Polyanionen ist die Kenntnis ihres Konstitutionswassergehaltes unerlässlich. Da es jedoch keine Möglichkeit gibt, den Konstitutionswassergehalt in wäßriger Lösung zu bestimmen, muß die Untersuchung an kristallisierten Salzen vorgenommen werden. Solche Salze haben, wenn sie aus wäßriger Lösung dargestellt werden, in der Regel einen hohen Kristallwassergehalt. Die für die Strukturbestimmung notwendige Unterscheidung zwischen Konstitutionswasser und Kristallwasser ist aber oft nicht möglich. Die hierfür geeigneten Verfahren (z. B. Isothermer Abbau und IR-Spektrographie) liefern bei der Kompliziertheit der untersuchten Systeme nur selten eindeutige Ergebnisse. Aus dem maximalen Base-Säure-Verhältnis läßt sich nicht zwangsläufig auf den Konstitutionswassergehalt schließen, weil Polyanionen oftmals OH-Gruppen enthalten, deren Wasserstoff nicht durch Metall ersetzbar ist.

Eine neue Möglichkeit zur Untersuchung von Antimonaten bietet die Anwendung der schon mehrmals erfolgreich angewandten Methode von K. F. Jahr, J. Fuchs und Mitarbeitern (12). Hier werden die Schwierigkeiten der Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes dadurch umgangen, daß man die

Salzbildung im nichtwässrigen Medium erfolgen läßt. Eine Hydratation der Salze findet unter dieser Bedingung nicht statt.

Voraussetzung für eine Salzbildung im nichtwässrigen Lösungsmittel ist, daß man von einer Verbindung des isopoly-säurenbildenden Metalles ausgeht, die in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel löslich ist. Außerdem müssen die bei der Hydrolyse entstehenden Nebenprodukte neutral reagieren. So sind zum Beispiel die Metallchloride für eine Salzbildung im nichtwässrigen Lösungsmittel ungeeignet, weil bei der Hydrolyse Salzsäure abgespalten wird. Als Substanzen, die den genannten Bedingungen genügen, haben sich die Ester der betreffenden Metallsäuren erwiesen. Die Ester sind meist in Alkohol, Benzin oder Benzol gut löslich und bei der Verseifung entsteht als Nebenprodukt nur Alkohol, der ohne Einfluß auf die Salzbildung ist.

Nachdem in einer vorangegangenen Arbeit eine Methode zur Darstellung größerer Mengen Hexaäthoxoantimon(V)-säure gearbeitet worden ist, soll in der vorliegenden Arbeit diese in Alkohol lösliche Substanz in Gegenwart von Basen durch Zugabe abgemessener Wassermengen hydrolysiert werden.

II. Darstellung der Hexaäthoxoantimon(V)-säure

Als Ausgangsprodukt zur Herstellung des Esters wird reinstes Antimonpentachlorid für Chromatographie (Merck) verwendet. Zur Darstellung des Esters wird eine Lösung von SbCl_5 in absolutem Äthanol mit einer der Chloridmenge äquivalenten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat umgesetzt. Diese Reaktion wurde schon von T. Bersin und H. Meerwein (13), A. Maillard und Mitarbeitern (14) und L. Kolditz (15) zur Darstellung von

Hexaäthoxoantimon(V)-säure bzw. Antimon(V)-säurepentaäthylester benutzt.

1. Die Beschreibung der Apparatur

Als Reaktionsgefäß dient ein Dreihalskolben von 2000 ml Inhalt (Abb. 1). Der mittlere Schliff dient zur Aufnahme eines KLG-Rührers. Ein seitlicher Schliff ist über zwei Verzweigungsstücke mit zwei Tropftrichtern und einem Dimroth-Kühler verbunden. Die Tropftrichter, von denen der eine zur Aufnahme der Antimonpentachloridlösung dient, und der andere mit etwa 100 ml Natriumäthylatlösung gefüllt wird, sowie der Dimroth-Kühler werden jeweils durch ein Schliff trockenrohr, das mit Silikagel gefüllt ist, abgeschlossen. Die Trockenrohre sollen verhindern, daß Luftfeuchtigkeit in die Apparatur eindringen kann. Der andere seitliche Schliff trägt ein Saugrohr, durch das nach beendeter Reaktion die Reaktionslösung abgesaugt werden kann. An dieses Rohr schließt sich über ein weiteres Verzweigungsstück ein Filtriertropftrichter (G4) an. Der Tropftrichter mündet über ein Verzweigungsstück, das zum Druckausgleich dient, in einen 1000 ml-Kolben. In diesem Kolben wird die filtrierte Reaktionslösung aufgefangen.

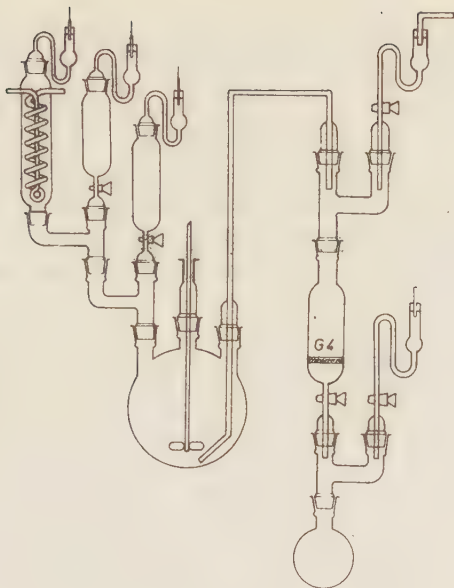


Abb. 1

2. Darstellung und Isolierung der Hexaäthoxoantimon(V)-säure

Die gesamte Apparatur wird mehrere Stunden mit über P_2O_5 getrockneter Luft gespült. Dann werden 1000 ml absoluten Alkohols in den Kolben gegeben und darin 22 g Natrium aufgelöst. Nach beendeter Reaktion wird der Inhalt des Kolbens durch Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt. Aus dem Tropftrichter läßt man dann sehr langsam, bei weiterer Kühlung und Rührung, eine Lösung von 26 ml Antimonpentachlorid in 500 ml abs. Äthanol in den Reaktionskolben eintropfen. Das Eintropfen dauert

etwa zwei Stunden. Ein kleiner Rest von SbCl_5 -Lösung wird im Tropftrichter zurückbehalten. Im anderen Tropftrichter befindet sich eine Lösung von etwa 1 g Natrium in 100 ml abs. Äthanol. Mit Hilfe eines Glasstabes wird ein Tropfen Reaktionslösung auf mit Wasser benetztes pH-Papier gebracht. Je nachdem, ob saure oder alkalische Reaktion angezeigt wird, wird Natriumäthylat bzw. Antimonpentachloridlösung aus den Tropftrichtern in den Reaktionskolben gegeben. Auf diese Weise muß erreicht werden, daß die Reaktionslösung schwach saure Reaktion auf dem mit Wasser benetzten pH-Papier anzeigt; das bei der Hydrolyse auf dem pH-Papier entstehende Antimonpentoxidhydrat reagiert schwach sauer. Auf diese Art ist gewährleistet, daß in der Reaktionslösung weder ein Überschuß an Antimonpentachlorid, noch ein Überschuß an Natriumäthylat vorhanden ist. Nach dem Entfernen der Kältemischung wird der Reaktionskolben mit einem Heizpilz langsam bis zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde läßt man abkühlen und filtriert die Lösung in der angeschlossenen Filtrierapparatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Man erhält eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung, aus der sich beim Einengen weiße Kristalle abscheiden. Von diesen Kristallen wird in einer geschlossenen Apparatur die Mutterlauge abgesaugt. Danach wird mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Anschließend werden die gewaschenen Kristalle in frischem abs. Äthanol aufgelöst. Man erhält so etwa 500 ml Lösung, die ca. 20 g Hexaäthoxoantimon(V)-säure enthält. Die Lösung ist farblos, chloridfrei und unter Feuchtigkeitsausschluß jahrelang haltbar.

III. Die Hydrolyse der Hexaäthoxoantimon(V)-säure

Für die Hydrolyse in Gegenwart von Basen konnten nur Lösungen von Hexaäthoxoantimon(V)-säure in absolutem Äthanol benutzt werden. In anderen neutralen und polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Dioxan ist die Hexaäthoxoantimon-säure sehr wenig löslich, in unpolaren Lösungsmitteln ist sie unlöslich.

Zur Bestimmung des Estergehaltes einer Lösung wurden mit einer Pipette 50 ml der Lösung in einen 100 ml-Kolben gebracht und durch Zugabe wasserhaltigen Äthanol hydrolysiert. Die Ausfällung von Antimonsäure erfolgte spontan schon bei Anwesenheit kleinster Mengen von Wasser. Nach vollständiger Hydrolyse wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand bei 80° C im Trockenschrank getrocknet. Das so gewonnene Sb_2O_5 , das noch etwas Alkohol enthielt, wurde in konz. HCl gelöst und mit Natriumbisulfidlösung reduziert. Anschliessend wurde der Antimongehalt bromatometrisch bestimmt. In verschiedenen Ansätzen wurden Lösungen erhalten, die 0,02 bis 0,1 molar an Ester waren.

1. Hydrolyseversuche in Gegenwart von Ammoniak

In eine 0,08 molare Lösung von Hexaäthoxoantimon(V)-säure wurde trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Von dieser Esterlösung, in der die Base im Überschuss vorlag, wurde bei den Fällungsversuchen ausgegangen. Es wurden jeweils 50 ml dieser Lösung in einem 100 ml-Kolben mit verschiedenen Mengen wasserhaltigen Äthanol (1% H_2O) versetzt.

Im Gegensatz zu basefreien Esterlösungen, bei denen geringste Mengen von Wasser sofort Fällungen ergeben, traten in Gegenwart von NH_3 bei Zugabe von H_2O in verschiedenen Mengen überhaupt keine Fällungen ein. Auch der umgekehrte Vorgang, das Eintropfenlassen von Ester-Base-Lösung in wasserhaltigen Alkohol, ergab keine Fällung von Ammoniumantimonat(V). Alle Versuche, durch Änderung der Versuchsbedingungen, wie Änderung der Konzentration an NH_3 , Zugabe von Benzin, Äther oder Benzol, zu Niederschlägen zu gelangen, schlugen fehl. Nur beim Erhitzen von mit Wasser versetzten Ester-Base-Lösungen bis zum Sieden traten schließlich Fällungen auf. Durch Zentrifugieren wurden die Fällungsprodukte von der Mutterlauge getrennt und mehrmals mit abs. Äthanol gewaschen. Beim Waschen gingen wieder beträchtliche Anteile der Substanzen in Lösung. Die Analysenergebnisse dieser durch Erwärmen der Lösung gewonnenen Fällungen zeigen stark schwankende Base-Säure-Verhältnisse. Auffällig war, daß der Ammoniakgehalt der Fällungen mit der Anzahl der Waschvorgänge abnahm. Nach siebenmaligem Waschen war von der ursprünglichen Substanz nur noch ein Bruchteil vorhanden. In diesem Rest war praktisch kein Ammoniak mehr nachzuweisen.

Base-Säure-Verhältnisse: 1) 0,29 : 1 2) 0,5 : 1
3) 0,7 : 1 4) 0,4 : 1

2. Hydrolyseversuche in Gegenwart von Piperidin, Tetramethylammoniumhydroxid, Pyridin und Chinolin

Auch bei den Hydrolyseversuchen in Gegenwart von Piperidin und Tetramethylammoniumhydroxid konnte wie beim Ammoniak keine Fällung erreicht werden. Die Anwesenheit der genannten

Basen scheint die Hydrolyse des Esters zu verhindern. Dagegen trat sofort eine Fällung in Gegenwart von Chinolin und Pyridin ein. Bei den letzteren Basen erfolgte die Niederschlagsbildung genau so spontan wie bei der Hydrolyse des Esters mit wäßriger Äthanollösung ohne Basezusatz. Die Analyse der Fällungsprodukte, die in Gegenwart von Chinolin und Pyridin gewonnen wurden, ergab aber, daß es sich nicht um Salze handelte, sondern daß nur Sb_2O_5 ausgefallen war.

3. Deutung der bei den Hydrolyseversuchen gefundenen

Ergebnisse

Da die in absolutem Alkohol gelöste Hexaäthoxoantimon(V)-säure bei Zugabe von geringen Mengen Wasser hydrolysiert, wobei sofort ein Niederschlag von Antimonpentoxid ausfällt, dies aber nicht in Gegenwart von Basen (mit Ausnahme sehr schwacher Basen) geschieht, muß versucht werden, die Ursache dieser Erscheinung zu finden. Hier bieten sich zwei Möglichkeiten der Deutung an:

1) Das Vorhandensein von Basen in äthanolischen Lösungen von Hexaäthoxoantimon(V)-säure verhindert teilweise oder vollständig die Hydrolyse und damit die Niederschlagsbildung bei Zugabe von H_2O . Es bilden sich in Alkohol lösliche Estersalze, z. B. $\text{NH}_4[\text{Sb}(\text{OR})_6]$, oder Halbestersalze, bei denen nicht alle OC_2H_5 -Gruppen durch OH-Gruppen ersetzt sind, z. B. $\text{NH}_4[\text{Sb}(\text{OR})_5\text{OH}]$.

2) Es tritt vollständige Hydrolyse ein, aber die entstehenden Salze sind im Gegensatz zu Sb_2O_5 in Alkohol leicht löslich.

Um zu prüfen, ob in einer basehaltigen Lösung von Hexaäthoxoantimon(V)-säure, der wenig Wasser zugesetzt wurde, unveränderter Ester oder Estersalz vorhanden ist, wurde die Lösung mit Ligroin versetzt. Ligroin und Ietroläther fällen aus alkoholischen Lösungen von Hexaäthoxoantimon(V)-säure leicht den Ester aus. Das gilt auch für das Natriumsalz $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$, das entsteht, wenn bei der Darstellung des Esters Natriumäthylat im Überschuß eingesetzt wird. Es gelang jedoch durch Anwendung größerer Mengen von Ligroin nicht, eine Fällung zu erreichen. Damit war bewiesen, daß die Lösung nicht mehr Hexaäthoxoantimon(V)-säure oder deren Salze enthielt; es mußte vielmehr angenommen werden, daß auch in basehaltigen Lösungen von Hexaäthoxoantimon(V)-säure in Äthanol bei Zugabe von Wasser Hydrolyse eintritt, und daß das dabei entstehende Antimonat(V) im Gegensatz zu Sb_2O_5 in Alkohol leicht löslich ist. Beim Einengen von Lösungen im Vakuum, aus denen kein Antimon(V) ausgefallen war, ergab sich bei den verschiedenen Basen folgendes:

- 1) Ammoniak: Weißes Pulver mit stark schwankendem $[\text{NH}_4]_2\text{O}$ -Gehalt. Manche Proben enthielten nur Spuren von Ammoniak.
- 2) Piperidin, Tri-n-butylamin und Tetramethylammoniumhydroxid: Als Rückstand blieben farblose bis schwach gelbliche, schwer bewegliche Öle. Diese Öle zeigten auch beim längeren Stehen keine Neigung zur Kristallisation. Sie waren in Äthanol und auch in Wasser löslich. Damit ist erwiesen, daß aus äthanolischen Lösungen keine Antimonate der genannten Basen gefällt werden können. Die Löslichkeit dieser Salze in Alkohol ist zu groß.

4. Hydrolyseversuche in anderen organischen Lösungsmitteln

Hydrolyseversuche in abs. Methanol führten, wie nicht anders zu erwarten, zu den gleichen Ergebnissen, wie sie schon in äthanolischer Lösung gefunden wurden. Versuche in Dioxan und Chloroform scheiterten an der zu geringen Löslichkeit der Hexaäthoxoantimon(V)-säure in diesen Lösungsmitteln. Die Hydrolyseversuche der Hexaäthoxoantimon(V)-säure in alkoholischer Lösung in Gegenwart von org. Basen wurden daraufhin eingestellt, da keine Aussicht bestand, brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Es schien vielmehr sinnvoll, den etwas schwerer zugänglichen Antimon(V)-säurepentaäthylester darzustellen, und die Hydrolyseversuche mit dieser Verbindung des fünfwertigen Antimons fortzusetzen. Antimon(V)-säurepentaäthylester hat andere Löslichkeitseigenschaften als die Hexaäthoxoantimon(V)-säure. Er ist praktisch in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Mit dieser Verbindung bietet sich die Möglichkeit, die Hydrolyseversuche in Gegenwart von Basen in benzinischer, benzolischer oder ätherischer Lösung fortzusetzen.

IV. Die Darstellung des Antimon(V)-säurepentaäthylesters

Die Darstellung des Antimon(V)-säurepentaäthylesters wird in der Literatur mehrmals erwähnt. T. Bersin und H. Meerwein (13) haben durch Umsetzung von Antimonpentachlorid mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung den Antimon(V)-säurepentaäthylester (neben wenig Hexaäthoxoantimon(V)-säure) erhalten. Weiterhin beschäftigten sich L. Kolditz und S. Engels

(16) mit der Synthese des Esters. Sie erhielten den Ester, wie auch A. Maillard und Mitarbeiter (14), durch Reaktion von Natriumäthylat mit Antimonpentachlorid. Der Antimon(V)-säurepentaäthylester ist ein Öl mit dem Siedepunkt 134°C (bei 0,1 mm Hg). Dieses Öl zersetzt sich leicht in der Wärme unter Bildung von dreiwertigem Antimon und Acetaldehyd. Außerdem ist es sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit.

Bei der Darstellung des Antimon(V)-säurepentaäthylesters wird analog vorgegangen wie bei der Darstellung der Hexaäthoxoantimon(V)-säure. Der einzige Unterschied besteht nur in der eingesetzten Menge des als Lösungsmittel benutzten absoluten Ethanols. Bei Anwesenheit von viel Alkohol bei der Reaktion zwischen SbCl_5 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ entsteht zum größten Teil die beständigere Hexaäthoxoantimon(V)-säure neben wenig Antimon(V)-säurepentaäthylester:



Erfolgt die Reaktion von SbCl_5 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ in sehr konzentrierter alkoholischer Lösung, so entsteht vorwiegend der um ein Mol Alkohol ärmere Antimon(V)-säurepentaäthylester neben wenig Hexaäthoxoantimon(V)-säure:

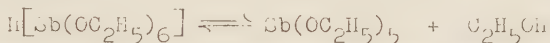


Der Grund für die größere Beständigkeit der Hexaäthoxoantimon(V)-säure kann darin gesehen werden, daß das Antimon(V) in dieser Verbindung koordinativ gesättigt ist, während die bevorzugte Koordinationszahl sechs beim Antimon(V)-säurepentaäthylester nur durch Dimerisation erreicht werden kann.

1. Darstellung des Antimon(V)-säurepentaäthylesters aus

Hexaäthoxoantimon(V)-säure

Zwischen den beiden Verbindungen liegt in alkoholischer Lösung offensichtlich ein Gleichgewicht vor:



Es ist zu erwarten, daß das Gleichgewicht zugunsten des Antimon(V)-säurepentaäthylesters verschoben werden kann, wenn es gelingt, den entstehenden Alkohol dauernd zu entfernen. Es muß also möglich sein, unter geeigneten Versuchsbedingungen, die für die Hydrolyseversuche dargestellten größeren Mengen Hexaäthoxoantimon(V)-säure weitgehend in den Antimon(V)-säurepentaäthylester umzuwandeln.

Als Apparatur wurde eine normale Destillationsapparatur mit Dimroth-Kühler verwendet, bei der zwischen dem Destillierkolben und dem Kühler eine Kolonne mit Widmerspirale eingesetzt war. In den Destillierkolben wurden 250 ml einer konz. äthanolischen Hexaäthoxoantimon(V)-säurelösung und etwa 400 ml wasserfreies Ligroin mit einem Siedepunkt von über 100° C gegeben. Beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten fiel, wie zu erwarten war, der größte Teil der Hexaäthoxoantimon(V)-säure in Form feiner weißer Nadeln aus. Nachdem einige Siedesteine in den Kolben gegeben waren, wurde mit einem Heizpilz langsam bis zum Siedepunkt des Äthanols erhitzt, und zunächst der als Lösungsmittel benutzte Alkohol abdestilliert. Danach wurde vorsichtig weiter destilliert, wobei die Temperatur am oberen Ende der Destillierkolonne 90 bis 95° C betrug. Hierbei ging wenig Destillat über. Nach einer Dauer von 20 Stunden wurde die Destillation abgebrochen. Die Ligroinlösung wurde vorsichtig von dem noch immer vorhandenen Niederschlag von Hexaäthoxoantimon(V)-säure abdekantiert. Bei Zugabe von

wasserhaltigem Alkohol zu einer Probe der Ligroinlösung fiel sofort ein Niederschlag von Antimonpentoxid aus. Damit war erwiesen, daß sich ein Teil der in Ligroin unlöslichen Hexaäthoxoantimon(V)-säure in den in Ligroin löslichen Antimon(V)-säurepentaäthylester umgewandelt haben mußte. Eine Bestimmung des Estergehaltes der Ligroinlösung ergab, daß sich von den etwa 20 g Hexaäthoxoantimon(V)-säure, die eingesetzt worden waren, in 20 Stunden ca. 2,5 g zu Antimon(V)-säurepentaäthylester umgesetzt hatten. Obwohl es auf diese Weise leicht ist, die Schwierigkeiten, die bei der direkten Synthese des Esters auftreten (Vakuumdestillation der leichtzerseztlichen Substanz) zu umgehen, erwies sich diese Methode zur Darstellung größerer Mengen von Antimon(V)-säurepentaäthylester ungeeignet.

2. Darstellung des Antimon(V)-säurepentaäthylesters nach

der Methode von H. Meerwein und T. Bersin

Zur Darstellung des Esters wurde die gleiche Apparatur benutzt, die schon bei der Darstellung der Hexaäthoxoantimon-säure beschrieben wurde. Eine Lösung von 26 g Natrium in 500 ml abs. Äthanol wird im Reaktionskolben mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. In diese Natriumäthylatlösung werden unter Rühren langsam 70 g Antimonpentachlorid aus einem Tropftrichter zugetropft. Ist alles Antimonpentachlorid hinzugegeben, wird die Reaktionsmischung langsam bis zum Sieden erwärmt und etwa 15 Stunden am Rückfluss destilliert. Eine so lange Erhitzungsdauer ist erforderlich, um aus dem bei der Reaktion zuerst gebildeten Antimon(V)-chloräthylat das NaCl vollständig abzuspalten:



Nach Beendigung der Rückflussdestillation wird in der angeschlossenen Filtrierapparatur filtriert. Der Rückstand wird mit etwa 200 ml abs. Äthanol gewaschen. Aus dem Filtrat wird dann der Äthylalkohol abdestilliert. Wenn ein grosser Teil des Alkohols abdestilliert ist, scheiden sich im Destillierkolben grössere Mengen von Hexaäthoxoantimon(V)-säure ab. Von dieser in Form feiner Nadeln anfallenden Substanz wird in einer geschlossenen Apparatur abfiltriert. Anschliessend wird aus dem Filtrat weiter der Alkohol abdestilliert. Nach einiger Zeit kommt es im Destillierkolben erneut zur Bildung eines Niederschlages von als Nebenprodukt entstandener Hexaäthoxoantimon(V)-säure. Es muß wieder filtriert werden. Das Filtrat, das nur noch wenig Alkohol enthält, ist ein gelbliches, viskoses Öl, das ein Volumen von etwa 25 ml einnimmt.

3. Fraktionierte Vakuumdestillation des Antimon(V)-säure- pentaäthylesters

a) Beschreibung der Apparatur

Die Destillationsapparatur besteht aus einem 100 ml -Destillierkolben mit NS 29, auf den ein Destillieraufsatz aufgesetzt ist. Daran schließt sich unmittelbar der Vakuumvorstoß an. An den Vorstoß wird eine "Spinne" mit vier 50 ml-Kolben NS 14,5 angesetzt. Durch Drehen der Spinne im oberen Schliff ist es möglich, vier verschiedene Fraktionen des Destillats aufzufangen, ohne die Destillation zu unterbrechen. Der Destillierkolben wird mit einem Heizpilz erwärmt. Das Vakuum wird mit einer Ölpumpe erzeugt. Zwischen Ölpumpe und Apparatur wird eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff geschaltet.

b) Die Destillation

Nachdem der 100 ml-Kolben mit der zu destillierenden Substanz an die sorgfältig getrocknete Destillationsapparatur angesetzt war, wurde zunächst, ohne zu erwärmen, Vakuum angelegt, um das restliche Äthanol aus dem Öl abzuziehen. Dabei fing die Substanz stark an zu schäumen. Als das Schäumen nachgelassen hatte, wurde ganz vorsichtig erwärmt. Das hatte zur Folge, daß sofort wieder starkes Schäumen einsetzte. Bei gleichbleibender Temperatur ließ das Schäumen langsam nach, setzte aber sofort wieder stark ein, wenn die Temperatur wenig erhöht wurde. Nach und nach wurde eine Kolbentemperatur von etwa 120° erreicht. Bei dieser Temperatur und einem Druck von 1 bis 2 mm Hg begann etwas Destillat überzugehen. Daneben war das Schäumen immer noch so heftig, daß einzelne Blasen bis in den Vorstoß getrieben wurden. Bis zu einer Temperatur von ca. 140° C wurde das erste Destillat im ersten Kolben aufgefangen; danach wurde durch Drehen der Spinne erreicht, daß das weitere Destillat in den zweiten Kolben lief. Die Dampftemperatur stieg noch bis 146° C an und blieb dann konstant. In den beiden letzten Kolben wurde nur Destillat aufgefangen, das bei 146° C und etwa 2 mm Hg überging. Das Schäumen der Substanz dauerte während der ganzen Destillation an, ließ aber im letzten Teil der Destillation langsam nach.

Die Fraktionen in den Kolben waren alle wasserklar und erstarrten nach kurzer Zeit zu einer weißen kristallinen Masse. In den Kolben wurden jeweils etwa 5 bis 7 ml Destillat aufgefangen. Das erstarrte Destillat ließ sich durch Erwärmen auf ca. 50° C leicht wieder schmelzen. Alle aufgefangenen Fraktionen waren sehr leicht löslich in Alkohol, Benzin, Benzol und Äther. Eine qualitative Probe auf Chloridionen ergab bei allen Fraktionen eine positive Reaktion. Die quantitative Überprüfung des Chlorgehaltes ergab bei der letzten Fraktion den geringsten Chlorgehalt. Das molare Verhältnis von Antimon

zu Chlor betrug bei der ersten Fraktion 1 : 0,42, bei der zweiten Fraktion 1 : 0,17 und in der letzten Fraktion 1 : 0,11.

Die Verunreinigung durch Chlorantimon(V)-äthoxoverbindungen bei den letzten Fraktionen ist darauf zurückzuführen, daß mit dem Schaum Substanz direkt aus dem Destillierkolben in das Destillat überführt worden ist.

Trotz vieler weiterer Versuche, die unternommen wurden, um chlorfreie Substanzen zu erhalten, gelang dies in keinem Falle. Die gleiche Erfahrung wurde bereits von L. Kolditz ^{†)} bei Versuchen zur Darstellung des Esters gemacht.

4. Darstellung einer chloridfreien Lösung von Antimon(V)-säurepentaäthylester in Ligroin

Da es mit physikalischen Mitteln nicht gelang, den Antimon(V)-säurepentaäthylester quantitativ von den als Verunreinigung vorhandenen Chlorantimon(V)-äthoxoverbindungen abzutrennen, mußte nach einer geeigneten chemischen Methode gesucht werden. Hier bietet sich die Reaktion der Chloroantimon(V)-äthoxoverbindungen mit Ag_2O an.

70 g destillierter, chloridhaltiger Antimon(V)-säurepentaäthylester wurde in 1000 ml abs. Ligroin gelöst und mit einer Aufschlammung von 4 g trockenen Silberoxids in etwa 10 ml abs. Äthanol mehrere Stunden geschüttelt. Die dunkelbraune Farbe des Silberoxids hellte sich während des Schüttelns merklich auf. Nach der Filtration wurde eine klare, gelbbraun gefärbte Lösung erhalten. Chloridionen konnten in

^{†)} L. Kolditz: Private Mitteilung

ihr nicht mehr nachgewiesen werden. Es zeigte sich aber, daß die Ligoirnlösung nunmehr Silberionen enthielt. Um das kolloid in Lösung gegangene Silberoxid, das die gelbbraune Farbe der Lösung verursachte, abzutrennen, wurde die Lösung mehrere Tage mit etwa 20 g wasserfreiem Aluminiumoxid geschüttelt. Die gelbbraune Farbe der Lösung schlug dabei langsam nach farblos um. Nach der Filtration wurde eine wasserklare Flüssigkeit erhalten, die weder Chlorionen noch Silberionen enthielt. Eine Probe auf dreiwertigen Antimon verlief negativ. Die Lösung war etwa 0,17 molar, d. h. in den 1000 ml Lösung waren etwa 60 g Antimon(V)-säurepentaäthylester gelöst. Diese Lösung konnte für die beabsichtigte Esterhydrolyse in Gegenwart von Basen verwendet werden.

V. Die Hydrolyse des Antimon(V)-säurepentaäthylesters

Für die Hydrolyseversuche wurde eine 0,168 molare Esterlösung in Ligoirnlösung verwendet. Die Esterlösung wurde in dem Vorratsbehälter einer automatischen Bürette aufbewahrt. Die Druckausgleichsöffnungen der Bürette waren mit Hähnen und Trockenrohren versehen, um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit in die Bürette zu verhindern. Als Auslaß diente ein Teflonhahn. Aus dieser Bürette konnten genau abgemessene Mengen von Esterlösung in die Hydrolysiergefäße eingefüllt werden. Als Hydrolysiergefäße wurden Zentrifugiergläser von 100 ml Inhalt verwendet. Die Gläser konnten mit Polyäthylendeckeln verschlossen werden. Das Einfließenlassen der Esterlösung in das Hydrolysiergefäß geschah in jedem Falle nach dem Einbringen der Base in das Gefäß. Das zur Hydrolyse benötigte Wasser wurde in Form einer zweiprozentigen Lösung von Wasser in Dioxan in das Hydrolysiergefäß einpipettiert.

Alle bei den Hydrolyseversuchen gefällten Hydrolyseprodukte fielen in flockiger oder in gallertiger Form aus. Es gelang in keinem Fall, eine kristalline Fällung zu erzielen. Die Salze waren alle röntgenamorph. Die mehrmals gewaschenen Fällungen wurden im Exsikkator über KOH und Paraffin getrocknet. Die auf diese Weise getrockneten Salze enthielten alle, obwohl dem Anschein nach staubtrocken, größere Mengen Lösungsmittel adsorbiert. Die Entfernung eines Teils des adsorbierten Lösungsmittels gelang durch Trocknen der Substanzen im Vakuum (20 mm Hg) bei 40 bis 60° C. Beim Trocknen der Substanzen im Vakuum konnte in den meisten Fällen ein erheblicher Baseverlust beobachtet werden. Bei einigen Substanzen war der Baseverlust so groß, daß dieser nicht mehr allein durch die Entfernung von adsorbierter Base erklärt werden kann; es muß vielmehr angenommen werden, daß der Baseverlust teilweise auch auf Zersetzung der Substanzen im Vakuum bei erhöhter Temperatur beruht.

1. Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin

Zu jeweils 2,5 ml einpipettiertem Piperidin wurden 25 ml Esterlösung aus der Bürette hinzugegeben. 25 ml Esterlösung enthielten 4,2 Millimol Antimon(V)-säurepentaäthylester. Aus diesen wasserklaren Mischungen, in denen ein etwa sechsfacher Baseüberschuß vorhanden war, wurden durch Zugabe von verschiedenen Mengen des wasserhaltigen Dioxans Piperidiniumantimonate(V) gefällt. Die Ausfällung der Hydrolyseprodukte erfolgte unmittelbar nach Zugabe des wasserhaltigen Lösungsmittels. Es waren flockige, gut sedimentierbare Niederschläge. Nach jeweils sechsmaligem Waschen mit Ligroin wurden die Salze im Exsikkator über KOH und Paraffin getrocknet und dann analysiert.

Das molare Verhältnis von Base zu Ester war bei allen Fällungen 1 : 0,17. Vorgegeben waren bei jeder Fällung 4,2 Millival Sb.

Tabelle 1

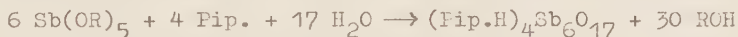
Ansatz	Zugegebene Millimol H ₂ O	Gefällte Millival Sb	Summe der Oxide	Molares Verhältnis von Base zu Antimon(V) im Fällungsprodukt
1	11,8	4,2	75,9%	0,64 : 1
2	11,8	4,2	77,0%	0,65 : 1
3	13,3	4,2	70,7%	0,68 : 1
4	11,8	4,2	75,5%	0,66 : 1
5	13,3	4,2	76,3%	0,67 : 1
6	13,3	4,2	76,3%	0,68 : 1
7	5,9	3,3	80,3%	0,48 : 1
8	5,9	2,3	74,4%	0,53 : 1
9	5,9	2,3	76,6%	0,51 : 1
10	5,9	4,0	68,3%	0,61 : 1
11	5,9	-	70,6%	0,57 : 1
12	5,9	2,5	76,3%	0,51 : 1

Tabelle 1 zeigt, daß die Niederschläge ein innerhalb der Analysengenauigkeit konstantes Base-Säure-Verhältnis von 2 : 3 aufweisen, wenn für die Hydrolyse eine Wassermenge zugegeben wird, die ausreicht, sämtlichen vorhandenen Antimon(V)-säureester auszufällen. Diese Konstanz beweist, daß es sich bei den Niederschlägen um Salze handeln muß und nicht um Adsorptionsprodukte von liperidin an Antimonpentoxidhydrat.

Bei der Verseifung mit geringen Wassermengen bleibt ein Teil des Esters in Lösung, das Base-Säure-Verhältnis in den Niederschlägen ist niedriger und zeigt stark schwankende Werte. Es fällt auch auf, daß gleiche Mengen zur Hydrolyse eingesetzten Wassers nicht genau gleiche Mengen Hydrolyseprodukt zur Fällung bringen.

Ein solches Verhalten wurde auch schon bei der Untersuchung der Hydrolyse anderer Metallsäureester beobachtet, z. B. beim Tantal(V)-säureester⁴⁾. Es ist wohl darauf zurückzuführen, daß primär entstehende Hydrolyseprodukte, $\text{Sb(OR)}_x(\text{OH})_{5-x}$, kondensieren und dabei Ester von Polyantimonsäuren bilden, die ziemlich schwer verseifbar sind. Diese höhermolekularen "sauren" Ester werden dann als Salze (Halbestersalze) ausgefällt.

Da reine Salze nur bei der Hydrolyse mit Wasserüberschuß erhalten werden, ist es schwierig, die gerade für die Hydrolyse ausreichende Wassermenge zu bestimmen. Aus den Versuchen geht jedoch hervor, daß diese Wassermenge etwa 11,8 Millimol H_2O pro 4,2 Millimol Antimon betragen muß. Das entspricht 17 Mol Wasser pro 6 Val Antimon. Demnach wäre die Hydrolyse folgendermaßen zu formulieren:



Aus der Hydrolysegleichung geht allerdings nicht hervor, ob der Kondensationsgrad des Polyantimonations tatsächlich 6 beträgt. Die Gleichung stellt nur eine Mindestformulierung dar, der Kondensationsgrad könnte auch ein Vielfaches von 6 betragen.

Die Hydrolyseprodukte enthalten noch grössere Mengen organischen Lösungsmittels gebunden. Nach Trocknen im Exsikkator über KOH und Paraffin beträgt die Summe von Sb_2O_5 und Piperidiniumoxid nur etwa 75%. Schärferes Trocknen hat keinen Zweck, da dann auch der Basegehalt etwas abnimmt. Das Piperidin ist nicht sehr fest gebunden.

4) W. Plötz Dissertation

a) Versuche zur Darstellung eines Piperidiniumantimonats(V)

aus wässriger Lösung

1. Darstellung von Antimonpentoxidhydrat

Das Antimonpentoxidhydrat wurde durch Hydrolyse von Antimonpentachlorid in Chlorwasser dargestellt. In einem Ansatz wurden 25 ml Antimonpentachlorid vorsichtig unter Rühren in einen mit Eis gekühlten, 1,5 l Chlorwasser enthaltenden, 2 l-Kolben gegeben. Das Antimonpentoxidhydrat schied sich als weißer Niederschlag ab. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert. Der Niederschlag wurde mehrmals mit frischem destillierten Wasser aufgeschlämmt und dekantiert. Hierbei gingen etwa 50 % der Substanz verloren, weil die Wasserlöslichkeit frisch gefüllten Antimonpentoxidhydrats groß ist. Anschließend wurde der Niederschlag auf einer großen Glasfritte G4 sehr oft mit jeweils wenig Wasser gewaschen, bis in der Waschflüssigkeit keine Chloridionen mehr nachgewiesen werden konnten. Danach wurde das Antimonpentoxidhydrat im Exsikkator über KOH getrocknet.

2. Darstellung von Piperidiniumantimonat(V)

5 g Antimonpentoxidhydrat wurden mit 20 ml Piperidin und 20 ml Wasser in einen 100 ml-Kolben gegeben. Das Gemisch wurde bis zum Sieden erhitzt und 10 Minuten am Rückfluss destilliert. Schon nach einer Minute war das Antimonpentoxidhydrat vollständig in Lösung gegangen. Anschließend wurde überschüssiges Piperidin und Wasser im Vakuum abdestilliert. Im Kolben blieb ein farbloses Öl von sehr hoher Viskosität zurück. Dieses Öl konnte durch längeres Schütteln mit etwa 80 ml abs.

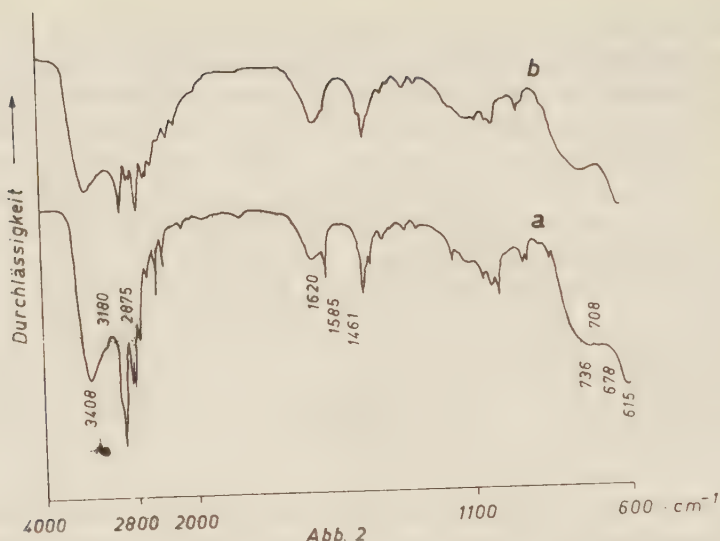
Äthanol in Lösung gebracht werden. (Die Löslichkeit des Öls in Alkohol erklärt deutlich, warum es nicht möglich war, Piperidiniumsalze aus alkoholischer Lösung von Hexaäthoxoantimon(V)-säure zu fällen). Nach Filtration der Lösung wurden davon 20 ml entnommen und mit 60 ml Ligroin versetzt. Es fiel sofort ein flockiger Niederschlag aus. Er wurde sedimentiert und sechsmal mit Ligroin gewaschen. Das Piperidiniumantimonat wurde anschließend im Exsikkator über KOH und Paraffin getrocknet. Die Analyse ergab folgende Werte:

		1. Ansatz	2. Ansatz
Molares Verhältnis von			
Piperidin : Sb	=	0,63	0,633
Summe der Oxide	=	89,2 %	88,4 %

Wie der Versuch zeigt, ist die Fällung eines festen Piperidiniumpolyantimonats(V) aus wässriger Lösung nicht möglich. Erst durch nachfolgende Anwendung von organischen Solventien wird es erhalten. Trotz des etwas niedrigeren Base-Säure-Verhältnisses ist das Produkt offenbar mit dem durch Esterhydrolyse erhaltenen identisch, wie die völlig analogen IR-Spektren zeigen. Die Summe von basischem und saurem Oxid liegt mit etwa 89 % etwas höher. Wahrscheinlich enthielt das aus wässriger Lösung dargestellte Salz Kristallwasser anstelle von organischen Solventien. Anscheinend ist diese Verbindung noch empfindlicher als das durch Esterhydrolyse dargestellte Salz, so daß es bereits beim Trocknen im Exsikkator Base abgibt. So läßt sich das etwas niedrigere Base-Säure-Verhältnis (0,63 gegenüber 0,667) erklären.

Die Abbildung 2 (Seite 26) zeigt die IR-Spektren von Piperidiniumantimonaten, die auf verschiedenem Wege dargestellt wurden, zum Vergleich.

- Durch Esterhydrolyse dargestelltes und
- durch Reaktion von Sb_2O_5 mit Piperidin dargestelltes Piperidiniumantimonat(V).



b) Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge

Um die Frage entscheiden zu können, welchen Kondensationsgrad das Polyantimonat im Piperidiniumantimonat besitzt, wurden Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge an wässrigen Lösungen des Salzes durchgeführt ^{†)}. 0,75 prozentige Lösungen des Salzes wurden in Gegenwart von Piperidiniumhydrochlorid als Fremdelektrolyt nach der Sedimentationsgleichgewichtsmethode sedimentiert. Gefunden wurde hierbei ein Molekulargewicht von 185000. Das Salz unterliegt also in wässriger Lösung der Hydrolyse, unter Bildung eines kolloiden Antimonpentoxidhydrates.

^{†)} Herrn Dr. Paul Stock danke ich an dieser Stelle für die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmung mit der Ultrazentrifuge.

Es kann demnach erwartet werden, daß niedrigmolekulare Polyantimonationen nur in den wäßrigen Lösungen von Polyantimonaten vorliegen können, die sich von sehr starken Basen ableiten.

Leider ist durch Hydrolyse von Antimon(V)-säureester in Gegenwart starker Basen kaum eine Ausfällung von Salzen möglich, weil sich diese Basen nicht in indifferenten Lösungsmitteln lösen. Durch die Zugabe eines polaren Lösungsmittels, z. B. Äthanol als Lösungsvermittler, wird aber eine Fällung sofort verhindert. Es kann also nur versucht werden, aus den Base-Säure-Verhältnissen von Salzen anderer schwacher Basen nähere Auskunft über die Natur der Polyantimonationen zu erhalten.

2. Hydrolyse in Gegenwart von Tri-n-butylamin

In ein 100 ml-Zentrifugierglas wurden jeweils 2,5 ml Tri-n-butylamin einpipettiert. Danach wurden 25 ml Esterlösung aus der Bürette hinzugegeben. Dabei blieb die Esterlösung klar. Erst bei der Zugabe von verschiedenen Mengen wasserhaltigen Dioxans wurden aus den Lösungen Niederschläge von Tri-n-butylammoniumantimonat(V) ausgefällt. Nach sechsmaligem Waschen mit wasserfreiem Ligroin wurden die Hydrolyseprodukte im Exsikkator über KOH und Paraffin 48 Stunden getrocknet. Die Fällungen 3 und 4 wurden außerdem noch im Vakuumtrockenschrank bei 20 mm Hg und 50° C 6 Stunden getrocknet. Das molare Verhältnis von Base zu Antimon betrug bei den Fällungen 1 bis 7 gleich 1 : 0,4; bei den Fällungen 8 und 9 gleich 1 : 0,13. Vorgegeben waren bei den Ansätzen 1 bis 7 gleich 4,2 Millival Antimon, bei den Ansätzen 8 und 9 gleich 5,4 Millival Antimon.

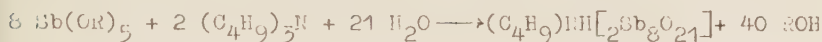
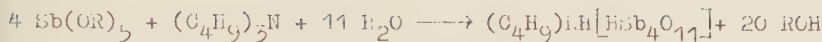
Tabelle 2

Ansatz	Zugegebene Millimol H ₂ O	Gefüllte Millival Sb	Summe der Oxide	Molares Verhältnis von Base zu Antimon(V) im Fällungsprodukt
1	11,8	4,2	81,4 %	0,249 : 1
2	11,8	4,2	81,2 %	0,253 : 1
3	11,8	4,2	87,2 %	0,252 : 1
4	11,8	4,1	90,0 %	0,253 : 1
5	5,9	2,2	79,0 %	0,172 : 1
6	5,9	2,4	77,2 %	0,185 : 1
7	5,9	2,3	81,5 %	0,177 : 1
8	11,8	4,4	85,6 %	0,224 : 1
9	11,8	4,4	85,5 %	0,227 : 1

Auch bei der Hydrolyse in Gegenwart von Tri-n-butylamin ist wieder zu beobachten, daß eine Konstanz im Base-Säure-Verhältnis des Hydrolyseproduktes erst auftritt, wenn genügend Wasser vorhanden ist, um den gesamten Ester zu verseifen. Das Base-Säure-Verhältnis beträgt dann 1 : 4 . Bei Zugabe geringerer Wassermengen bilden sich offenbar wieder Halbestersalze. Diese Halbestersalze leiten sich von höher kondensierten Polyantimonationen ab als das reine Salz mit dem Verhältnis 1 : 4, was daraus hervorgeht, daß mit der halben Wassermenge mehr als die Hälfte des vorhandenen Esters hydrolysiert wird.

Das Tri-n-butylammoniumsalz ist stabiler als das Piperidiniumsalz. Selbst bei sechsständigem Trocknen im Vakuumtrockenschrank bleibt das Base-Säure-Verhältnis konstant. Als Mindestformulierungen kommen folgende Bildungsgleichungen

in Frage:



Welche dieser Gleichungen zutreffend ist, kann nicht entschieden werden. Der Verbrauch von 11,8 Mol H_2O pro 4,2 G-Atom Antimon entspricht 11,2 Mol H_2O pro 4,0 g-Atom Antimon. Da der wahre Wasserverbrauch bei der Hydrolyse nur geringer, nicht aber größer sein kann, ist nicht anzunehmen, daß das Polyanion mehr als eine OH-Gruppe pro 4 Antimonatome enthält. Selbstverständlich kommen aber auch die entsprechenden höher aggregierten Anionen $\text{HSb}_{12}\text{O}_{32}$, $\text{Sb}_{16}\text{O}_{42}$ usw. in Betracht. Es ist kaum denkbar, daß dem Piperidiniumsalz und dem Tri-n-butylammoniumsalz die gleiche Polyantimonsäure zugrundeliegt. Rückschlüsse auf den Kondensationsgrad durch Kombination der Base-Säure-Verhältnisse beider Salze sind daher nicht möglich. Leider geben die IR-Spektren der beiden Verbindungen keine Aufschlüsse über die Identität bzw. Nichtidentität ihrer Polyanionen, da diese Spektren im Bereich der Sb-O-Schwingungen sehr uncharakteristisch sind.

3. Hydrolyse in Gegenwart von n-Butylamin

Bei den Hydrolyseversuchen in Gegenwart von n-Butylamin wurden, wie bei den vorangegangenen Versuchen, durch Zugabe verschiedener Mengen Wasser zu Ester-Base-Gemischen Hydrolyseprodukte gefällt. Im Gegensatz zu den Hydrolyseversuchen in Gegenwart von Piperidin und Tri-n-butylamin wurde der eingesetzte Ester bei den Versuchen in Gegenwart von n-Butylamin bereits durch geringste hinzugegebene Wassermengen hydroly-

siert und quantitativ gefällt. Die Fällungen selbst verliefen auch unterschiedlich zu den bisher beobachteten. Nach Zugabe des wasserhaltigen Dioxans blieben die n-butylaminhaltigen Esterlösungen zunächst noch vollkommen klar. Erst nach ein bis zwei Minuten wurde eine schwache Trübung wahrnehmbar, die sich dann zusehends verstärkte. Schließlich erstarrte der gesamte Inhalt der Hydrolysiergefäße zu einem Gel. Durch längeres Zentrifugieren konnte die Trennung von Hydrolyseprodukt und Lösungsmittel nur bis zu einem gewissen Grad erreicht werden. Es wurde deshalb jeder Niederschlag zwölfmal mit Ligroin gewaschen, um im Gel eingeschlossene und absorbierte Base zu entfernen. Beim Trocknen schrumpften die sedimentierten Niederschläge auf Bruchteile ihres ursprünglichen Volumens. Die Gesamtmenge des eingesetzten Esters betrug bei den Fällungen 1 bis 4 gleich 4,2 Millimol. Das molare Verhältnis von n-Butylamin zu Antimon(V)-säurepentaäthylester war vor der Reaktion mit H_2O gleich 1 : 0,17. Bei der Fällung 5 wurden 6,7 Millimol Ester eingesetzt, und das molare Verhältnis Base zu Ester betrug vor der Reaktion mit H_2O gleich 1 : 0,13. Die Hydrolyseprodukte wurden zunächst im Exsikkator über H_2O und Paraffin getrocknet (Substanzen a). Daraufhin wurden diese Substanzen jeweils 4 Stunden im Vakuum bei $50^{\circ}C$ weitergetrocknet (Substanzen b).

Tabelle 3

Ansatz	Zugegebene Millimol H ₂ O	Trock- nung	Gefällte Millival Sb	Summe der Oxide	Molares Verhältnis von Base zu Antimon (V) im Fällungs- produkt
1	11,8	a	4,2	80,3 %	0,82 : 1
		b	4,2	92,2 %	0,75 : 1
2	11,8	a	4,2	81,5 %	0,83 : 1
		b	4,2	90,8 %	0,73 : 1
3	5,9	a	4,2	75,7 %	0,77 : 1
		b	4,2	84,8 %	0,61 : 1
4	5,9	a	4,2	76,7 %	0,76 : 1
		b	4,2	89,8 %	0,70 : 1
5	11,8	a	6,7	78,3 %	0,78 : 1
		b	6,7	90,3 %	0,70 : 1

Bei der Hydrolyse des Antimon(V)-säureesters in Gegenwart von n-Butylamin entsteht kein reines Polyantimonat. Schon die Zugabe sehr kleiner Wassermengen führt dazu, daß sämtliches Antimon (V) ausgefällt wird. Die ausgefällte Verbindung muß daher zwangsläufig noch unverseifte Alkoxylgruppen enthalten. Die Zusammensetzung der Verbindungen ist von der zur Hydrolyse eingesetzten Wassermenge und vom Verhältnis Base zu Ester der Ausgangslösung weitgehend unabhängig. Sie schwankt aber immerhin so stark, daß man nicht von einem stöchiometrisch zusammengesetzten, einheitlichen Endprodukt sprechen kann. Beim n-Butylamin enthält das Hydrolyseprodukt Base und Antimon(V) im Verhältnis 0,76 : 1 bis 0,83 : 1 . Bei vierstündi-

gem Trocknen im Vakuum bei 50° C vermindert sich das Base-Säureverhältnis jeweils ein wenig, und zwar auf 0,75 : 1 bis 0,7 : 1 . Diese Verminderung ist aber sicher nicht auf eine Zersetzung zurückzuführen, sondern auf die Abgabe locker adsorbierter Base. Die Niederschläge sind oberflächenreiche Gele und somit schwer vollständig auszuwaschen. Auf Grund dieser Beobachtungen erscheint es wenig sinnvoll, den gefundenen Base-Säure-Verhältnissen ganzzahlige Werte zuzuordnen.

4. Hydrolyse in Gegenwart von Di-n-Butylamin

Bei allen Hydrolyseversuchen wurde die Menge des hinzugegebenen wasserhaltigen Dioxans zunächst so bemessen, daß sie bei keinem Versuch ausreichte, den in den Lösungen befindlichen Ester quantitativ zu hydrolysieren. Bei den Fällungsversuchen konnte die Beobachtung gemacht werden, daß bei langsamer Zugabe des wasserhaltigen Dioxans überhaupt keine Fällung erreicht werden konnte. Durch sehr schnelle Zugabe des wasserhaltigen Lösungsmittels ließ sich eine Ausfällung des Hydrolyseproduktes erzielen. Diese Niederschläge waren dann so voluminös, daß praktisch der gesamte Inhalt der Hydrolysiergefäße erstarrte. Die Fällungsprodukte hatten thixotrope Eigenschaften, d. h., man konnte die Gefäße umdrehen, ohne daß der Inhalt auslief; durch starkes Schütteln konnte der Inhalt bewegt werden wie eine Flüssigkeit. Nach zwölfstündigem Stehen waren alle Fällungen wieder in Lösung gegangen. Die Lösungen waren wieder wasserklar und unterschieden sich in keinem Punkt von den Lösungen, in denen wegen zu langsamer Wasserzugabe erst gar keine Fällung erreicht wurde. Durch erneute Wasserzugabe konnte in allen Hydrolysiergefäßen eine Ausfällung von Niederschlägen erreicht werden. Diese

Niederschläge lösten sich nicht wieder auf. Es war also eine bestimmte Mindestwassermenge nötig, um zu Fällungsprodukten zu gelangen, die nicht die Neigung hatten, wieder in Lösung zu gehen. Diese Erscheinung, die bei den vorangegangenen Versuchen mit Piperidin, Tri-n-butylamin und n-Butylamin nicht beobachtet worden ist, kann folgendermaßen gedeutet werden:

Beim schnellen Zugeben von wasserhaltigem Dioxan in die Lösung von Di-n-butylamin und Antimon(V)-säurepentaäthylester in Ligroin tritt an der Eintropfstelle ein Wasserüberschuß auf. An dieser Stelle fällt zunächst in Ligroin unlösliches Di-n-butylammoniumantimonat(V) aus. Wegen des lokalen Wasserüberschusses können an dieser Stelle sämtliche OC_2H_5 -Gruppen des Esters durch OH-Gruppen ersetzt werden. Da aber die Gesamtmenge des zugegebenen Wassers nicht ausreicht, sämtliche vorhandenen Äthoxy-Gruppen durch OH-Gruppen zu ersetzen, treten die ausgefallenen, vollständig hydrolysierten Moleküle in Wechselwirkung mit noch in Lösung befindlichen Antimonaten(V), deren Äthoxy-Gruppen noch nicht durch OH-Gruppen ersetzt sind. Äthoxy- und Hydroxyl-Gruppen werden wechselseitig ausgetauscht; es kommt zur Bildung von in Ligroin löslichen Halbestersalzen. In diesen Halbestersalzen sind neben OH-Gruppen auch noch Äthoxy-Gruppen am Zentralatom gebunden. Nur so ist es zu erklären, daß sich ausgefallene Niederschläge wieder auflösen. Bei langsamer Wasserzugabe, oder beim Rühren während der Wasserzugabe, kommt es zu keinem lokalen Wasserüberschuß; es bilden sich sofort in Ligroin lösliche Halbestersalze. Eine Ausfällung der Hydrolyseprodukte tritt hier nicht auf. Bei weiterer Wasserzugabe zu einer Lösung von Halbestersalzen werden schließlich alle Äthoxy-Gruppen verseift, und die Antimonate fallen aus.

Das molare Verhältnis von Base zu Antimon betrug bei den Fällungen 1 und 2 gleich 1 : 0,14; bei den Fällungen 3 und 4 gleich 1 : 1,4. Vorgegeben waren bei jeder Fällung 4,2 Millival Antimon. Die Substanzen wurden im Exsikkator über KOH und Paraffin getrocknet.

Tabelle 4

Ansatz	Zugegebene Millimol H ₂ O	Gefällte Millival Sb	Summe der Oxide	Molares Verhältnis von Base zu Antimon(V) im Fällungsprodukt
1	11,8	4,2	85,2 %	0,5 : 1
2	11,8	4,2	87,7 %	0,5 : 1
3	11,8	4,2	87,0 %	0,47 : 1
4	11,8	4,2	85,0 %	0,46 : 1

Die gefundenen Base-Säureverhältnisse liegen beim ganzzahligen Verhältnis von 1 : 2 bzw. in dessen Nähe. Die Abweichungen (0,46 bzw. 0,47) sind evtl. auf den hohen Antimonüberschuß bei der Fällung und somit auf eine geringe Mitfällung von Antimonpentoxidhydrat zurückzuführen. Das Base-Säure-Verhältnis von 1 : 2 gestattet allerdings keinerlei Rückschlüsse auf den Kondensationsgrad, da jeder geradzahlige Kondensationsgrad in Frage kommen kann.

5. Hydrolyse in Gegenwart von tert.-Butylamin

Jeweils 25 ml Esterlösung wurden mit soviel wasserrhaltigem Dioxan hydrolysiert, daß das hinzugegebene Wasser ausreichte, den vorhandenen Ester quantitativ zu fällen. Die Ausfällung von den Hydrolyseprodukten setzte verzögert ein. Unterhalb des molaren Verhältnisses von H_2O : Ester gleich 1 : 1 konnte keine Fällung von Hydrolyseprodukten beobachtet werden. Allem Anschein nach besteht auch hier die Neigung zur Bildung von Halbestersalzen.

Das molare Verhältnis von Base zu Antimon betrug bei der Fällung 1 gleich 1 : 0,1; bei der Fällung 2 gleich 1 : 1,0. Vorgegeben waren bei beiden Fällungen 4,2 Millival Antimon. Die Substanzen wurden im Exsikkator über KOH und Paraffin getrocknet.

Tabelle 5

Ansatz	Zugegebene Millimol H_2O	Gefällte Millival Sb	Summe der Oxide	Molares Verhältnis von Base zu Antimon(V) im Fällungsprodukt
1	11,8	4,2	78,7 %	0,56 : 1
2	11,8	4,2	77,7 %	0,58 : 1

Obwohl die gefundenen Base-Säure-Verhältnisse trotz unterschiedlicher Anfangskonzentrationen auch hier in der Nähe des ganzzahligen Verhältnisses 1 : 2 liegen, sind doch die Abweichungen so groß, daß es fraglich ist, ob die Hydrolyseprodukte überhaupt gleich und einheitlich aufgebaut sind.

VI. Analysenmethoden

1. Bestimmung der Basen

Der Ammoniak und die organischen Basen wurden in einer Mikro-Kjeldahl-Schliffapparatur bestimmt. Mit Ausnahme von Ammoniak und Piperidin, die direkt mit NaOH in Freiheit gesetzt und destilliert werden konnten, wurden die Basen vor der Destillation mit Selen-Reaktionsgemisch in konzentrierter H_2SO_4 aufgeschlossen und in Ammonsulfat übergeführt. Die Rücktitration der überschüssigen Schwefelsäure erfolgte mit $n/10$ NaOH.

2. Bestimmung des Antimongehaltes

Da die Bestimmung des Antimongehaltes der Hydrolyseprodukte bromatometrisch erfolgen sollte war es notwendig, die organischen Bestandteile der Substanzen vorher zu entfernen. Dies wurde in der Kjeldahlapparatur vorgenommen. Die organischen Basen wurden durch konzentrierte NaOH im Kjeldahlkolben in Freiheit gesetzt und durch Destillation (30 min im Stickstoffstrom) quantitativ aus dem Kolben in die Vorlage mit H_2SO_4 übergeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Basen Tri-n-butylamin, n-Butylamin, Di-n-butylamin und Tertiär-butylamin auch ohne Aufschluß mit Selenreaktionsgemisch mit großer Genauigkeit bestimmbar sind. Nach beendeter Destillation wurde der Inhalt des Kjeldahl-Kolbens mit einem Überschuß von konz. HCl versetzt und in ein 800 ml-Becherglas gegeben. Die Reduktion des fünfwertigen zum dreiwertigen Antimon erfolgte nach der Methode von G. Jander und W. Brüll (17) mit Kaliumbisulfat-

lösung. Überschüssiges SO_2 wurde durch Einleiten von CO_2 in die siedende Lösung vertrieben. Nach dem Einengen der Lösung wurde sie in einen 500 ml-Meßkolben gegeben und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Titriert wurden jeweils 50 ml dieser Lösung mit 0,1 n KBrO_3 -Lösung aus einer 10 ml-Mikrobürette.

VII. Zusammenfassung

Um nähere Auskünfte über die Existenz und über die Natur von Polyantimonaten zu erhalten, wurde die Darstellung polyantimon-saurer Salze aus organischen Lösungsmitteln durch Hydrolyse von Antimonsäureestern in Gegenwart von Basen versucht. Als Ausgangsprodukte für diese Untersuchungen kamen die alkohollöslichen Hexaalkoxoantimon(V)-säuren, $H[Sb(OR)_6]$, sowie die in indifferenten organischen Solventien löslichen Antimon(V)-säureester, $Sb(OR)_5$, in Frage.

Alle Versuche, Salze durch Hydrolyse von Äthoxoantimon(V)-säure in Gegenwart von Basen zu erhalten, schlugen fehl. Bei Anwesenheit starker und mittelstarker Basen, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Piperidin und Ammoniak, wird selbst durch Zugabe größerer Wassermengen keine Fällung hervorgerufen. Die bei der Hydrolyse entstehenden Salze sind offenbar in Alkohol löslich. Bei starkem Eindampfen von Lösungen dieser Salze schieden sich Öle ab, die leicht durch Alkohol wieder in Lösung gebracht werden können.

Bei der Hydrolyse in Gegenwart sehr schwacher Basen, wie Pyridin oder Chinolin, wurden zwar Fällungen erhalten; es sind jedoch keine Salze, sondern Antimonpentoxidhydrat: $Sb_2O_5 \cdot x H_2O$. Nach dem Auswaschen und Trocknen der Niederschläge ist kein Gehalt an Base mehr nachweisbar. Die bei der Hydrolyse intermediär entstehenden Polyantimonsäuren sind offenbar zu schwach, um mit schwachen Basen Salze bilden zu können.

Um die Untersuchungen fortführen zu können, mußte deshalb auf Antimon(V)-säureester als Ausgangsprodukt zurückgegriffen werden. Antimon(V)-säureester, $Sb(OR)_5$, wurden bisher nur in kleinen Mengen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Hexaalkoxoantimon(V)-säuren erhalten. Es mußte deshalb ein Ver-

fahren ausgearbeitet werden, das die Darstellung von grösseren Mengen gestattet. Die Schwierigkeiten bestehen im Wesentlichen in der Abtrennung von als Nebenprodukt anfallenden Chloro-antimon-äthoxoverbindungen, die sich durch fraktionierte Destillation nicht vollständig entfernen lassen. Es gelang dieses Problem zu lösen, indem die Lösung von verunreinigtem Ester in Ligroin mit Silberoxid geschüttelt wird.

Durch Hydrolyse dieser Esterlösung in Gegenwart von Piperidin und Tri-n-butylamin werden einheitliche Salze von Polyantimon(V)-säuren erhalten. Das Piperidiniumsalz hat ein Base-Säure-Verhältnis von 2 : 3, beim Tri-n-ammoniumsalz ist das Verhältnis 1 : 4. Die Existenz der von A. E. Delacroix (10) beschriebenen 1 : 4 Polyantimonate kann demnach bestätigt werden. Eine exakte Bestimmung der Summenformel der Polyantimonationen, die den Salzen zugrundeliegen, ist äusserst schwierig, da eine vollständige Verseifung des Esters erst bei Zugabe eines geringen Wasserüberschusses erreicht wird, und somit die Angabe eines Strukturwassergehaltes der Polyantimonationen unsicher ist. Sehr wahrscheinlich ist die Existenz der Anionen $[\text{Sb}_6\text{O}_{17}^{----}]_n$ und $[\text{Sb}_8\text{O}_{21}^{--}]_m$. Versuche, den Faktor n durch Ionengewichtsbestimmung mit der Ultrazentrifuge zu ermitteln, schlugen fehl. Die Salze unterliegen in wässriger Lösung der Hydrolyse, die Anionen kondensieren darin zu Teilchen kolloider Grösse. Gefunden wurde bei den Ultrazentrifugenbestimmungen an 0,75 %igen wässrigen Piperidinsalzlösungen ein Molekulargewicht von 185000.

Bei Hydrolyseversuchen mit dem Ester in Gegenwart von Di-n-butylamin wurden Polyantimonate mit einem Base-Säure-Verhältnis von 1 : 2 erhalten. Rückschlüsse auf den Kondensationsgrad des Polyanions sind leider noch nicht möglich.

Bei der Hydrolyse des Esters in Gegenwart von n-Butylamin und tert.-Butylamin entstehen keine reinen Polyantimonate, sondern es werden Salze kondensierter Antimonalkoxosäuren ausgefällt, die hartnäckig einer vollständigen Verseifung widerstehen. Die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte ist zwar mit den einzelnen Basen weitgehend konstant und unabhängig von den Ausgangskonzentrationen an Base und Wasser; es ist jedoch trotzdem nicht anzunehmen, daß es sich dabei um einheitliche Produkte handelt.

VIII. Literaturverzeichnis

- (1) A. Simon und E. Thaler,
Z. anorg. Chem. 161, 156 (1927)
- (2) E. S. Tomula,
Z. anorg. allgem. Chem. 118, 81 (1921)
- (3) G. Jander und W. Brüll,
Z. anorg. allgem. Chem. 158, 321 (1926)
- (4) L. P. Hammett,
Solutions of Electrolytes, New York 108, (1929)
- (5) L. Pauling,
J. Amer. Soc. 55, 1895, 3053 (1933)
- (6) J. Beintema,
Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 56, 931 (1937)
Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 38, 1015 (1935)
39, 241 652 (1936)
- (7) H. Brintzinger,
Z. anorg. Chem. 256, 98 (1948)
- (8) H. Brintzinger und J. Wallach,
Angw. Chem. 47, 61 (1934)
- (9) G. Jander und H. J. Ostmann,
Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 315, 241 (1962)
- (10) A. E. Delacroix,
Bull. Soc. Chim. France 25, 288 (1901) (3)
- (11) S. H. Gate u. E. Richardson,
J. of anorg. and nuc. chem. 23, 257 (1961)
- (12) J. Fuchs und K. F. Jahr,
Chem. Ber. 9, 2460 (1963)
- (13) H. Meerwein und T. Bersin,
Ann. Chem. 476, 339 (1929)
- (14) A. Maillard, A. Deluzarche, J. C. Maire u. L. Havas,
Bull. Soc. Chim. France 843 (1962)
- (15) L. Kolditz und S. Engels,
Z. anorg. u. allgem. Chem. 301, 339 (1959)
- (16) L. Kolditz und S. Engels,
Z. anorg. u. allgem. Chem. 301, 339 (1959)

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1964 bis Juni 1968 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. J a h r durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. Karl Friedrich J a h r , für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und seine materielle Unterstützung herzlich danken.

Herrn Dr. Joachim F u c h s danke ich ebenfalls für viele wertvolle Hinweise und ständige Hilfsbereitschaft.

LEBENS LAUF

Am 2. April 1935 wurde ich, Klaus Rauhut, Sohn des Polizeibeamten August Rauhut und seiner Ehefrau Maria, geb. Redmer, in Berlin geboren. Ich besuchte die 2. Volksschule in Berlin-Reinickendorf von meinem sechsten Lebensjahr an bis zur vierten Klasse. Danach wurde ich Schüler der Lessing-Oberschule in Berlin-Wedding. Im Frühjahr 1954 bestand ich an dieser Schule das Abitur. Von Mai 1954 bis Oktober 1955 war ich Postinspektoranwärter bei der Bundespost in Bremen. Auf Wunsch meines Vaters gab ich diese Laufbahn auf und arbeitete zunächst ein Jahr bei der AEG in Berlin. Im Oktober 1956 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert. Im Frühjahr 1963 bestand ich die Diplomhauptprüfung in Chemie. Meine Diplomarbeit fertigte ich in der Zeit vom Frühjahr 1963 bis Sommer 1964 im Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. K. F. Jahr an. Im Herbst 1964 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation. Nach meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Hilfsassistent wurde ich im April 1965 zum wissenschaftlichen Assistenten im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin ernannt.

